Ueber

Derivate des Lepidins

und des

β-Aethyllepidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hendrik Bijvanck
aus Batavia (Java).

München 1899.
Kgl Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.

Ueber

Derivate des Lepidins

und des

β-Aethyllepidins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hendrik Bijvanck
aus Batavia (Java).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München 1899.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. W. Koenigs und Herrn Dr. E. Besthorn, unter deren liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Vorliegende Arbeit wurde hauptsächlich zu dem Zwecke ausgeführt, einige Abbauprodukte der Chinaalkaloide darzustellen, welche teils von Skraup, teils von Koenigs bereits erhalten wurden. Skraup erhielt bei der Oxydation der Chinaalkaloide, sowohl des Chinins wie des Cinchonins mit Chromsäure und Schwefelsäure neben Chininsäure resp. Cinchoninsäure die Cincholoiponsäure. Letztere Säure gewann auch Koenigs durch Oxydation des Merochinens, eines Spaltungsproduktes des Cinchens und Chinens. Es gelang Koenigs,[1]) das Cinchonin $C_{19}H_{21}OHN_2$ und Chinin $C_{20}H_{23}OHN_2O$ durch Einwirkung eines Gemenges von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in gechlorte Basen überzuführen, die er Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$ und Chininchlorid $C_{20}H_{23}ClN_2O$ nannte. Beide Körper verlieren, mit alkoholischem Kali behandelt, ein Molekül Salzsäure und gehen in Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ resp. Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$ über, Verbindungen, welche sich vom Cinchonin und Chinin durch Austritt eines Moleküls Wasser ableiten.

Durch Erhitzen mit wässeriger Phosphorsäure wird das Cinchen sowie Chinen unter Aufnahme von

[1]) Koenigs, Ber. 13, 285; 14, 1852; 17, 1984.

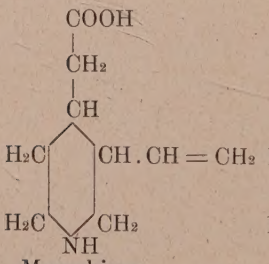
zwei Molekülen Wasser in glatter Weise gespalten wobei neben Merochinen in reichlicher Menge Lepidin resp. p-Methoxylepidin entsteht:

$$\text{Cinchen } C_{19}H_{20}N_2 + 2\,H_2O = \underset{\text{Lepidin}}{C_9H_6N(CH_3)} + \underset{\text{Merochinen}}{C_9H_{15}NO_2}$$

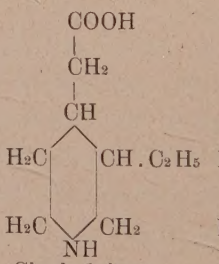
$$\text{Chinen } C_{20}H_{22}N_2O + 2\,H_2O = \underset{\text{N-p-Methoxylepidin}}{C_9H_5(OCH_3)(CH_3)} + C_9H_{15}NO_2$$

Diese Spaltung der Chinaalkaloide beweist also auf's deutlichste, dass Lepidin sowie p-Methoxylepidin in nächster Beziehung zu den Chinabasen stehen.[1])

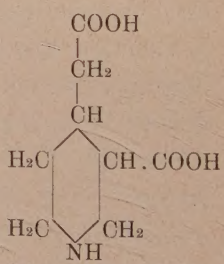
Das zweite Spaltungsprodukt, das Merochinen, welches höchstwahrscheinlich als β-Vinyl-γ-piperidinessigsäure



Merochinen



Cincholoipon



Cincholoiponsäure

aufzufassen ist, führte Koenigs[2]) durch Behandlung mit Sublimat und Salzsäure unter Abspaltung von Kohlensäure und 4 Wasserstoffatomen in β-Aethyl-γ-Methylpyridin über. Dasselbe liegt vermutlich dem Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$ von Skraup[3]) zu Grunde. In geringer Menge wurde das β-Aethyl-γ-Methylpyridin

---

[1]) Koenigs, Ber. 28, 1986.
[2]) Koenigs, Ber. 27, 1501.
[3]) Skraup, M. 9, 809.

auch von Oechsner de Koninck[1]) direkt aus Cinchonin durch Destillation mit Kali gewonnen.

Das Cincholoipon von Skraup entsteht aus den natürlich vorkommenden Begleitern der Chinaalkaloide, dem Hydrocinchonin und Hydrochinin und unterscheidet sich vom Merochinen dadurch, dass es höchstwahrscheinlich in der β-Stellung eine Aethyl- statt Vinylgruppe enthält, also als β-Aethyl-γ-piperidinessigsäure angesehen werden kann.

Da das Lepidin wegen der grossen Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe vielleicht später einmal als Ausgangsmaterial zur Synthese des Cinchens sich eignen, das β-Aethyl-γ-Methylpyridin, welches bisher noch nicht synthetisch erhalten worden ist, eventuell für die Synthese des Cincholoipons von Wichtigkeit werden könnte, wurde in vorliegender Arbeit versucht, diese Körper in grösseren Mengen synthetisch zu gewinnen. Vor allem sollte aber auch ein besseres Verfahren zur Darstellung der Lepidinsäure aufgesucht werden. Diese Säure resp. die leicht hieraus zu erhaltende Homonicotinsäure dürfte vielleicht später einmal das geeignete Ausgangsmaterial zur Synthese der γ-Homocinchomeronsäure und dann der Cincholoiponsäure werden.

Die Lepidinsäure[2]) wird bei der Oxydation von Lepidin mit Kaliumpermanganat in ziemlich beträchtlicher Menge gebildet; daneben entsteht allerdings auch immer α-β-γ-Pyridintricarbonsäure. Solange aber das Lepidin selbst ein schwer zugänglicher Körper

[1]) Oechsner de Konink, Ann. chim [5] 27, 469.

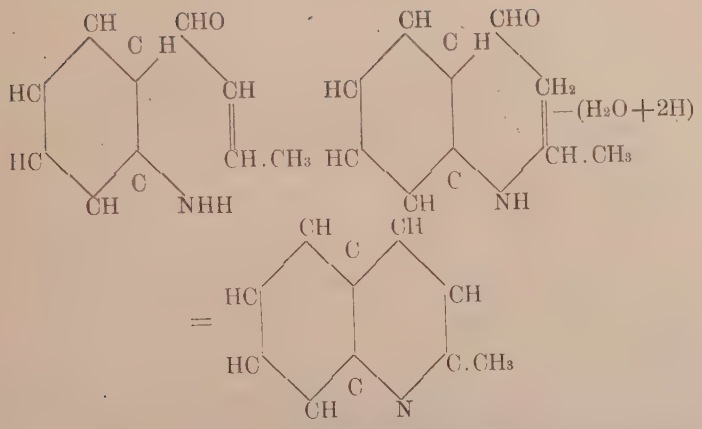
[2]) Koenigs, Ber 14, 103; Hoogewerff u. van Dorp Rec. des trav. chim 2. 1.

ist, ist es wünschenswert, einen anderen Weg zur Synthese der Lepidinsäure zu finden.

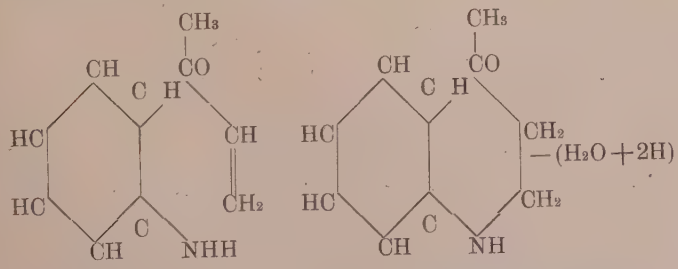
Die Versuche zu einer möglichst ergiebigen Darstellungsmethode für das Lepidin, die Lepidinsäure sowie das β-Aethyl-γ-Methylpyridin waren nur teilweise von Erfolg. Die Lepidinsäure sowie das Lepidin konnte auf synthetischem Wege erhalten werden, hingegen war es nicht möglich, das β-Aethyl-γ-Methylpyridin aus Derivaten des β-Aethyllepidins durch Oxydation zu gewinnen.

Das Lepidin wurde bekanntlich zuerst von Greville Williams durch Destillation von Cinchonin mit Kali erhalten. Zur Darstellung desselben sowie seiner Derivate dienen bisher verschiedene Methoden.

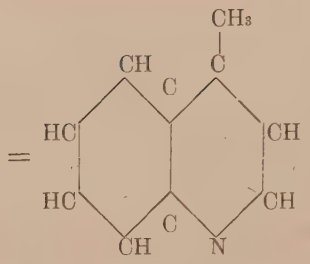
Doebner und Miller gingen bei ihren Untersuchungen über Chinolinderivate von Anilin aus, welches sie mit zwei Molekülen Acetaldehyd condensirten, merkwürdigerweise führte diese Synthese aber nicht zum γ-, sondern zum α-Methylchinolin, dem Chinaldin. Es ist also das Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe des intermediär auftretend gedachten Crotonaldehyds in γ-Stellung zum Stickstoff und nicht mit letzterem direkt in Bindung getreten. Dieser Umstand ist desshalb überraschend, weil man nach den Erfahrungen über die Einwirkung von Aldehyden auf Anilin erwarten dürfte, dass das Aldehydkohlenstoffatom direkt mit dem Stickstoff sich verbinden würde. Die Reaktion ist in der Weise zu erklären, dass der zunächst gebildete Crotonaldehyd unter Lösung der Doppelbindung sich an das Anilin addirt und nun unter Austritt von einem Molekül Wasser und zwei Wasserstoffatomen Condensation zu Chinaldin stattfindet:



Ganz ähnlich der Döbner-Miller'schen Chinaldinsynthese ist diejenige von Carl Beyer[1]) zur Darstellung des Lepidins. Der einzige Unterschied bestand nur darin, dass an Stelle von zwei Molekülen Acetaldehyd ein Gemisch eines Moleküls Formaldehyd resp. des damals leichter zu beschaffenden Methylals und eines Moleküls Aceton mit Anilin condensirt wurden. Vermutlich condensirt sich zunächst der Formaldehyd mit Aceton zu einem ungesättigten Keton, dem Methylenaceton, das weiterhin auf Anilin unter Austritt von einem Molekül Wasser und zwei Wasserstoffatomen einwirkt:

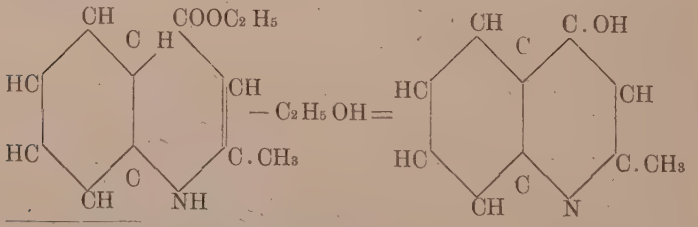


[1]) Carl Beyer, Journ. f. pract. Chemie 33, 393.



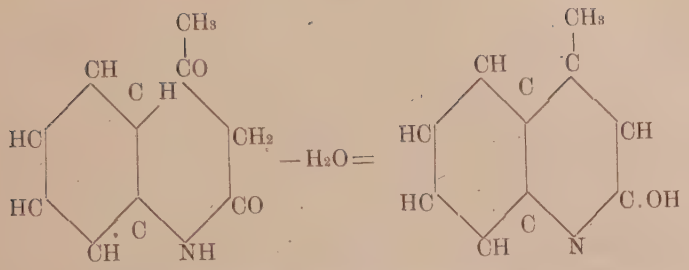
Interessant und durch die vielseitige Anwendbarkeit besonders geeignet ist die Lepidinsynthese von Knorr,[1]) welche auf der Condensation von Acetessigester mit primären aromatischen Aminen beruht. Es scheint, dass die Carbonylgruppe im Acetessigester besonders befähigt ist, Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Stickstoffcondensationen einzugehen unter Bildung von ringförmig geschlossenen Molekülen. Während Conrad und Limpach[2]) vom β-Anilidocrotonsäureester, dem Einwirkungsprodukt von Anilin und Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur, aus zum γ-Oxychinaldin gelangten, erhielt Knorr aus denselben Ausgangsmaterialien bei höherer Temperatur das Acetessiganilid, welches durch condensirende Mittel glatt in α-Oxylepidin (γ-Methylcarbostyril) übergeht.

Der Reaktionsverlauf ist in den beiden Fällen folgender:



[1]) Knorr, Ann. 236, 69.

[2]) Conrad u. Limpach, Ber. 24, 2990.



Aus α-Oxylepidin konnte Knorr durch Destillation mit Zinkstaub [1]) Lepidin gewinnen, andererseits führte er ersteres in α-Chlorlepidin [2]) über, welches mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor im eingeschmolzenen Rohr auf 170° erhitzt, sich ebenfalls zu Lepidin reduciren lässt. Da das Arbeiten in eingeschmolzenen Röhren für die Darstellung grösserer Mengen Lepidin unbequem ist, versuchte ich, das α-Chlorlepidin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, Jodkali und Phosphor auf 130° im offenen Gefäss bei gewöhnlichem Druck oder unter geringem Quecksilberüberdruck zu reduciren; es gelang mir nicht. Wohl führte ein anderer bequemer Weg zum Ziel. Durch Erhitzen von α-Chlorlepidin mit Jodwasserstoffsäure, Jodkali und Phosphor auf 100° wird Chlor gegen Jod ausgetauscht unter Bildung von α-Jodlepidin, welches in der Art seiner Entstehungsweise, sowie in seinen Eigenschaften genau dasselbe Verhalten zeigt, wie das von Friedländer und Weinberg [3]) dargestellte α-Jodchinolin und durch mehrtägiges Stehenlassen mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure glatt Lepidin lieferte.

---

[1]) Knorr, Ann. 236, 93.
[2]) Knorr, Ann. 236, 97.
[3]) Friedländer u. Weinberg, Ber. 18, 1531.

Anschliessend an das Jodlepidin und angeregt durch die schönen Untersuchungen Victor Meyers[1]) und Wilgerodts[2]) über die Jodoso- und Jodoverbindungen, sowie über die Jodoniumbasen einiger aromatischer Jodverbindungen versuchte ich das Lepidin- α-Jodidchlorid darzustellen, welches weiterhin in das Jodoso- und Jododerivat übergeführt werden sollte. Das Jodidchlorid bildete sich leicht, jedoch führte jeder Versuch, dasselbe in die Jodosoverbindung umzuwandeln, stets wieder zum Jodlepidin zurück.

Wie schon erwähnt, ist die Synthese von Knorr einer vielfachen Anwendung fähig, an Stelle von Acetessigester und Anilin kann man andere β-Ketonsäuren mit verschiedenen aromatischen Aminen condensiren.

Es ist das Verdienst des Herrn Dr. Besthorn, die grössere Reaktionsfähigkeit des m-Phenylendiamins vor den Monaminen bei dieser Reaktion erkannt zu haben.

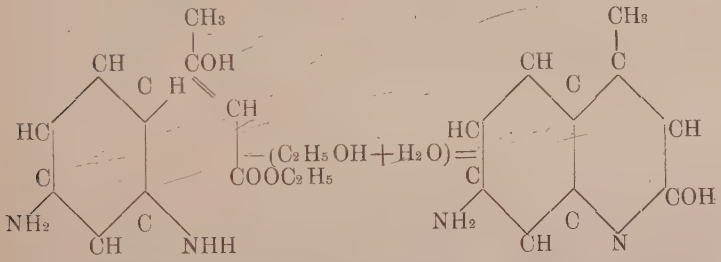
Die Bildung von Chinolinderivaten mittels m-Phenylendiamin und Acetessigester ist eine viel leichtere, da vermutlich durch die Anwesenheit der zweiten Amidogruppe das in p-Stellung befindliche Wasserstoffatom gelockert wird und unter Wasseraustritt leicht mit der Ketongruppe reagirt.

Lässt man aequimolekulare Mengen m-Phenylendiamin auf Acetessigester unter ähnlichen Bedingungen aufeinander einwirken, wie sie Knorr bei der Darstellung seines Acetessiganilids eingehalten hat, so wird direkt Bz-Amido-α-Oxylepidin gebildet. Die Reaktion geht also hierbei gleich bis zum Lepidinderivat,

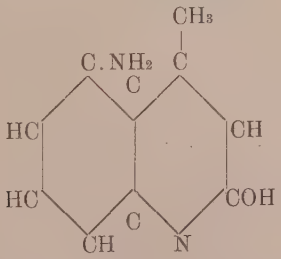
[1]) V. Meyer, Ber. 27, 1592; 26, 1364.
[2]) Wilgerodt, J. p. chem. 33, 154.

während im analogen Falle beim Acetessigester und Anilin zunächst das Anilid der Acetessigsäure entsteht, welches durch Condensationsmittel erst in Oxylepidin übergeführt werden muss. Wahrscheinlich findet aber auch bei der Einwirkung von Acetessigester auf m-Phenylendiamin zuerst Anilidbildung mit einer Amidogruppe des m-Phenylendiamins statt, worauf unter Wasserabspaltung ein Ringschluss nach dem in p-Stellung zu der andern Amidogruppe befindlichen Kohlenstoffatom erfolgt.

Der Vorgang kann durch folgende Formelgleichung veranschaulicht werden:



Möglich wäre allerdings auch, dass der Ring sich nach der andern Seite schliesst; die Amidogruppe stände dann in der Ana-Stellung:



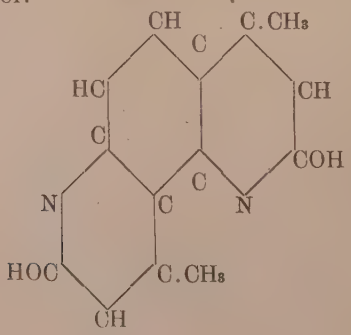
Zur Gewinnung des zu Grunde liegenden Amidolepidins wurden verschiedene Versuche angestellt, jedoch ist es nicht gelungen, dasselbe aus dem später

beschriebenen Amido-α-Chlor- sowie α-Jodlepidin durch Reduktion zu erhalten.

Die Frage, ob die Amidogruppe sich in m- oder a-Stellung befindet, ist also einstweilen noch ungelöst, indessen wurde bei allen folgenden Versuchen die erstere bevorzugt, weil das in p-Stellung zur Amidogruppe befindliche Wasserstoffatom, wie es sehr häufig bei den Aminen beobachtet werden kann, sich vermutlich auch hier durch grosse Reaktionsfähigkeit auszeichnet und höchst wahrscheinlich unter Wasseraustritt den Ringschluss bewirkt.

Das durch Condensation erhaltene Phenol zeigt in seinem ganzen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Carbostyril, dessen nahen Zusammenhang zur o-Amidozimmtsäure von v. Baeyer zuerst erkannt wurde. Es unterscheidet sich von dem Oxylepidin von Knorr nur dadurch, dass es im Benzolkern noch eine Amidogruppe enthält, welche analog allen primären Aminen der aromatischen Reihe leicht in die Diazoverbindung, das Phenol und das Hydrazin übergeführt werden kann.

Ein Versuch, das Amidophenol durch weitere Condensation mit einem Molekül Acetessigester in ein Phenantrolinderivat, das Dimethyldioxyphenantrolin von der Formel:



überzuführen, war ohne Erfolg; das Amido-α-Oxylepidin wurde unverändert zurückerhalten.

Amido-Oxychinoline sind schon seit längerer Zeit bekannt, zu ihrer Darstellung dient in erster Linie die Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen, wobei man als Reductionsmittel meist Zinnchlorür in salzsaurer Lösung anwendet, da durch energisch einwirkende Agentien, wie schon durch Zinn und Salzsäure, leicht Hydrierung des Chinolinkerns eintreten kann.

Das aus Amido-α-Oxylepidin gebildete Oxy-α-Oxylepidin zeichnet sich durch seine stark sauren Eigenschaften aus. Die Anwesenheit der beiden Hydroxylgruppen hat den basischen Charakter des Lepidins schon fast vollständig aufgehoben, sodass die Dioxyverbindung nicht mehr fähig ist, gegen Wasser beständige mineralsaure Salze zu bilden; von diesem Verhalten gegenüber Wasser wurde bei der Reinigung des Oxyphenols Gebrauch gemacht.

Das Oxy-α-Oxylepidin liefert, der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung unterworfen, eine Oxydicarbonsäure; indes ist die Ausbeute eine sehr geringe, indem offenbar durch die Anwesenheit der Hydroxylgruppe der Pyridinkern sehr geschwächt und verbrannt worden ist. In seinen Eigenschaften hat das Oxydationsproduct viel Aehnlichkeit mit der α-Oxychinolinsäure, welche Koenigs[1]) durch Schmelzen von einem Teil Chinolinsäure mit fünf Teilen Aetzkali erhielt.

Besthorn führte das Oxy-α-Oxylepidin durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid in Oxy-α-Chlor-

[1]) Koenigs und Körner, Ber. 16, 2152.

lepidin über. Denselben Körper erhält man auch aus Amido-α-Oxylepidin, wenn man es mit Phosphoroxychlorid behandelt, das gechlorte Product diazotirt und die Diazolösung verkocht; der Ersatz des Hydroxyls gegen Chlor ist ein sehr leichter.

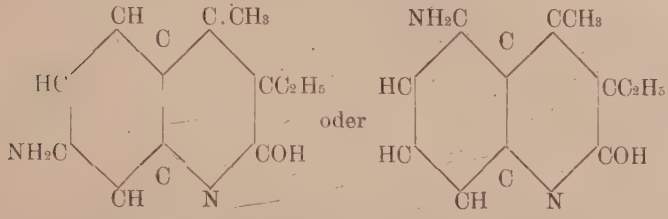
Das Amido-α-Chlorlepidin lässt sich durch Ueberführung in das Hydrazin[1]) und Kochen seiner wässrigen Lösung mit Kupfervitriol[2]) in α-Chlorlepidin umwandeln, das in seinem ganzen Verhalten dem α-Chlorlepidin[3]) von Knorr vollständig gleicht; andererseits gewinnt man aus der Amidochlorbase durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, Jodkali und Phosphor leicht das entsprechende Amido-α-Jodlepidin.

Unterwirft man das aus Dioxy-, sowie Amido-α-Chlorlepidin gewonnene Oxy-α-Chlorlepidin der Oxydation mit Permanganat, so bildet sich in ziemlich guter Ausbeute die α-Chlorlepidinsäure, deren wässrige Lösung ähnlich der Chinolinsäure mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung gibt und durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor glatt in eine Säure übergeführt werden kann, welche in allen Eigenschaften der aus Lepidin durch Oxydation gewonnenen Lepidinsäure entspricht.

In analoger Weise wie durch Condensation von Acetessigester und m-Phenylendiamin Lepidinderivate entstehen, führt die Einwirkung von Aethylacetessigester auf m-Phenylendiamin zu Verbindungen des β-Aethyllepidins. Die Neigung zur Ringschliessung ist auch in diesem Fallle eine so grosse, dass aus

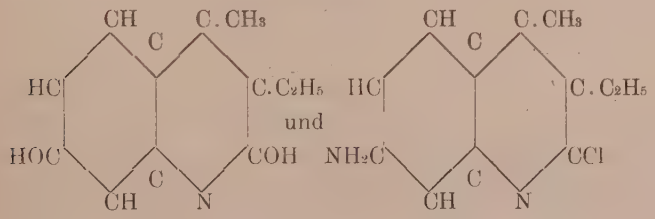
[1]) Victor Meyer u. Lecco, Ber. 16, 2976.
[2]) Haller, Ber. 18, 92.
[3]) Knorr, Ann. 236, 97.

dem vermutlich intermediär entstehenden Anilid sofort Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin sich bildet, welchem eine der folgenden Constitutionsformeln zukommen dürfte:



Es zeigt in allen seinen Reactionen die grösste Aehnlichkeit mit dem aus Acetessigester und m-Phenylendiamin erhaltenen Amido-α-Oxylepidin.

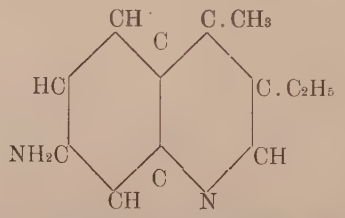
Das Condensationsproduct kann leicht in die Dioxyverbindung übergeführt werden, andererseits lässt sich das Hydroxyl des Amidophenols mit Phosphoroxychlorid glatt durch Chlor ersetzen; es entstehen bei diesen Reaktionen das Oxy-α-Oxy- und Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin:



Das in α-Stellung zum Stickstoff befindliche Chloratom in den gechlorten Chinolinderivaten zeichnet sich im allgemeinen, wie Friedländer zuers feststellte, durch grosse Reactionsfähigkeit aus. Der Austausch des Chlors gegen Wasserstoff durch längeres Stehen mit Eisenfeile und verdünnter

Schwefelsäure, welche Methode Koenigs bei dem Chinin- und Cinchoninchlorid mit Erfolg anwandte, war bei dem Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin nicht ausführbar; wohl wurde durch 18-stündiges Kochen des Körpers mit constant siedender Jodwasserstoffsäure, Jodkali und Phosphor glatt der chlorfreie Körper erhalten.

Das gewonnene Product, das Amido-β-Aethyllepidin:



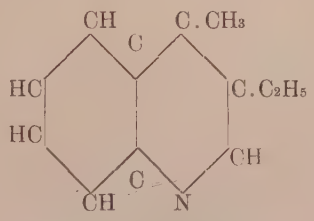
gab durch Diazotiren und Verkochen der Diazolösung nur sehr schlechte Ausbeuten; aus dem gebildeten Phenol konnten durch Oxydation mit Permanganat einige Krystalle erhalten werden, welche bei ihrer geringen Menge und wegen der schlechten Beschaffung des Phenols keiner weitern Untersuchung unterzogen wurden.

Da die Oxydation des Oxy-β-Aethyllepidins keine guten Resultate lieferte, versuchte ich, in das Amido-β-Aethyllepidin eine Sulfogruppe einzuführen, in der Erwartung, dass sich die Sulfosäure leichter zu einer Pyridindicarbonsäure oxydiren liesse; jedoch war dies nicht der Fall. Gewöhnliche Schwefelsäure verändert das Amido-β-Aethyllepidin nicht, nur durch rauchende Schwefelsäure (14proc. Anhydrid) tritt Sulfurirung ein. Es ist dies das allgemeine Verhalten der Chinolinderivate gegenüber der Einwirkung von Schwefelsäure.

Weidel und Hazura[1]) erhielten durch Erhitzen von Homohydrocinchoninsäure mit concentrirter Schwefelsäure eine Lepidinsulfosäure. Gänzlich verschieden von dieser ist die p-Lepidinsulfosäure, welche Koenigs[2]) durch direktes Sulfuriren des Lepidins gewann und welche als Ausgangsmaterial zur Darstellung verschiedener in p-Stellung substituirter Lepidine von Wichtigkeit ist.

Die Amidogruppe des Amido-β-Aethyllepidins kann in derselben Weise wie beim Amido-α-Chlorlepidin über das Hydrazin gegen Wasserstoff ausgetauscht werden.

Es bildet sich das β-Aethyllepidin, welchem folgende Formel zukommt:



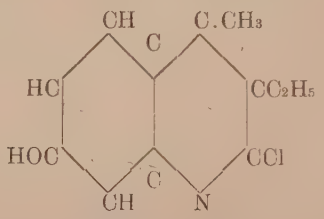
Hesse[3]) erhielt durch Destillation von Cocabasen mit Wasserdampf einen Körper von gleicher Zuammensetzung, welchen er wegen der prächtigen Fluorescenz als Fluorolin bezeichnete. Die Fluorescenz der aetherischen Lösung des β-Aethyllepidins ist nur eine schwach bläuliche und verschwindet auf Zusatz von Säuren wieder; andererseits krystallisirt das aus Amido-β-Aethyllepidin dargestellte Platinsalz des β-Aethyllepidins ohne Krystallwasser, während der

[1]) Weidel u. Hazura, Ber. 17, 2716.
[2]) Koenigs u. Busch, Ber. 23, 2679.
[3]) Hesse, Ann. 271, 98.

von Hesse gefundene Körper zwei Moleküle Krystallwasser enthält.

Nachdem die obigen Versuche zur Gewinnung einer β-Aethyl-γ-Methylpiridindicarbonsäure nicht geglückt waren, bemühte ich mich, auf anderem Wege zu der Säure zu gelangen.

Das Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin lässt sich leicht in das betreffende Phenol



überführen.

Durch Oxydation dieses Körpers mit Permanganat konnte keine der α-Chlorlepidinsäure homologe Säure isolirt werden.

Der grösste Teil des Reactionsproductes war ein Harz, welches mit essigsaurem Phenylhydrazin reagirte und dessen Verarbeitung auch nicht zum gewünschten Ziele führte. Welche Gründe für den nicht normalen Verlauf der Oxydation vorliegen, ist noch nicht aufgeklärt.

Nicht unwahrscheinlich ist es, dass durch die Anwesenheit der Aethylgruppe die Oxydation in anderem Sinne verläuft, dass eventuell die Aethylgruppe zunächst oxydirt wird und sich ein Lacton bildet. Um dieses vermutlich gebildete Lacton zu reduciren, wurde das Harz mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im eingeschmolzenen Rohr erhitzt, ebenso das Bleisalz, das nach der Oxydation aus der

Reactionsflüssigkeit mittels essigsaurem Blei ausfiel. Nach den vielen Reactionen, welche mit den gebildeten Producten ausgeführt wurden, blieb nur sehr wenig organische Substanz übrig, welche mit Platinchlorid eine Fällung gab.

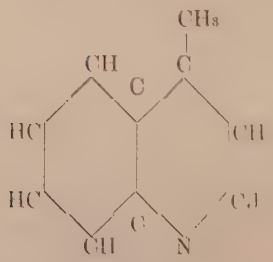
Da vielleicht das Chlor im Chlorphenol den schlechten Verlauf der Oxydation herbeiführen konnte, versuchte ich es durch Reduction mit constant siedender Jodwasserstoffsäure zu entfernen, es wurde jedoch nur gegen Jod ersetzt.

Mit rauchender Jodwasserstoffsäure wurde der chlorfreie Körper gebildet; eine Oxydation desselben blieb ergebnislos.

Experimenteller Teil.

Derivate des Lepidins (γ-Methylchinolins).

α-Jodlepidin



Nachdem Knorr[1]) bereits das α-Chlorlepidin durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor auf 170° glatt in Lepidin übergeführt hatte, versuchte ich vergeblich, dasselbe aus Chlorlepidin durch Stehenlassen mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure, sowie durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Jodkalium und Phosphor unter geringem Quecksilberüberdruck zu erhalten. Ich stellte daher zunächst das Jodlepidin dar, welches sich mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure glatt zu Lepidin reduciren lässt.

Das Jodlepidin gewinnt man am besten folgendermassen:

1 g Chlorlepidin, welches nach den Versuchen von Knorr aus α-Oxylepidin, Phosphorpentachlorid

[1]) Knorr, Ann. 236, 99.

und etwas Phosphoroxychlorid dargestellt wurde, wird mit 1 g Jodkalium, ½ g amorphem Phosphor und 10 ccm constant siedender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit ist nach einiger Zeit durchsetzt von schönen gelben Nadeln des jodwasserstoffsauren Jodlepidins. Nach Beendigung der Reaction fügt man so viel Wasser zu, dass die ausgeschiedenen Krystalle des jodwasserstoffsauren Salzes eben in Lösung gehen und filtrirt vom Phosphor ab. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Jodlepidinjodhydrat, welches in Wasser schwer löslich ist, aus; die Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt. Das Jodlepidin wird aus der alkalischen Lösung mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, darnach vollkommen abgedampft.

Es zeigt in der Art seiner Bildungsweise, sowie in seinen Eigenschaften genau dasselbe Verhalten wie das von Friedländer und Weinberg[1]) dargestellte α-Jodchinolin, Das Jodlepidin erhält man durch Umkrystallisiren aus Ligroïn in farblosen, langen Nadeln, die bei 90° schmelzen.

Analyse:

0,1680 g Substanz gaben 0,1465 g Jodsilber.

Berechnet für $C_{10}H_8NJ$	Gefunden
J 47,21%	47,14%.

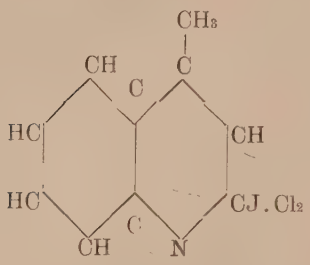
Es löst sich mit grosser Leichtigkeit in Aether, Chloroform, Alkohol, Methyalkohol und Ligroïn.

Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln.

---

[1]) Friedländer und Weinberg, Ber. 18, 1351.

Lepidin-α-Jodidchlorid.



1 g α-Jodlepidin wurde in Chloroform, worin es spielend leicht löslich ist, gelöst und in diese Lösung längere Zeit trocknes Chlor eingeleitet. Nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben und es scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus, welcher abgesaugt, gut mit Chloroform gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Das Lepidin-α-Jodidchlorid zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem von Wilgerodt[1]) aus Jodbenzol dargestellten Phenyljodidchlorid; es vermag wie dieses aus angesäuerter Jodkalilösung sofort Jod in Freiheit zu setzen. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, es beginnt sich bei 100° zu färben, wird immer dunkler und schmilzt bei 118° unter Zersetzung. Ein gutes Lösungsmittel konnte für das Jodidchlorid nicht gefunden werden.

Aus diesem Grunde ergab auch die Halogenbestimmung, welche nach Carius ausgeführt wurde, kein günstiges Resultat.

Analyse:

0,2803 g Substanz gaben 0,4238 g Chlorsilber-Jodsilber.

---

[1]) Willgtrodt, J. p. chem. 33, 154.

Berechnet für $C_{10}H_8NJCl_2$	Gefunden
JCl_2 58,23%	57,35%.

Schüttelt man das Jodidchlorid längere Zeit mit Natronlauge, so verliert es seine gelbliche Farbe und wird weiss.

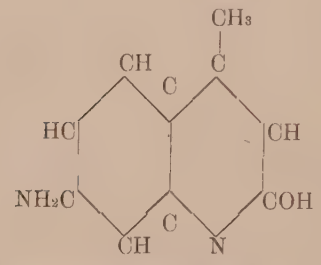
Die Vermutung, dass das gebildete Product ein Jodosoderivat sei, war nicht zutreffend; die Substanz zeigte, aus Ligroïn umkrystallisirt, denselben Schmelzpunkt und dasselbe Verhalten wie das α-Jodlepidin.

Reduction des Jodlepidins zu Lepidin.

Die Reduction geschieht in der Weise, dass man Jodlepidin in verdünnter Schwefelsäure löst und einige Tage mit Eisenfeile stehen lässt. 0,5 g Jodlepidin zeigte nach einer Woche keine Jodreaction mehr. Die Reactionsflüssigkeit wird vom überschüssigen Eisen filtrirt und mit Natronlauge versetzt. Im Niederschlage befindet sich ausser dem Eisen auch das Lepidin, welches mit Wasserdampf destillirt wird. Die destillirte Flüssigkeit macht man stark alkalisch, nimmt mit Aether auf und trocknet denselben mit festem Aetznatron.

Zur Charakterisirung des Lepidins wurde dasselbe in das schwefelsaure Salz übergeführt, indem man zur aetherischen Lösung der Base ein Gemisch von einem Teil reiner Schwefelsäure und zehn Teilen Alkohol zugab. Das so erhaltene schwefelsaure Salz zeigt den Schmelzpunkt 224°, während Beilstein denselben zwischen 228–229° angibt. Ausser diesem schwefelsauren Salz wurde mit alkoholischer Pikrinsäure das Pikrat dargestellt; es fielen gelbe Nädelchen aus, die bei 208° schmolzen.

Bz-Amido-α-Oxylepidin.



10 g m-Phenylendiamin und 14 g Acetessigester werden 5—6 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt der Röhre krystallinisch erstarrt und es befand sich etwas Druck darin. Die Krystalle werden mit Methylalkohol herausgespült und mit Methylalkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 12,8 g Rohproduct ohne Mutterlaugen. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in welchem der Körper ziemlich schwer löslich ist, erhält man schöne prismatische Krystalle, die bei 270° schmelzen. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwer löslich, die Lösungen fluoresciren bläulich.

Das Amido-α-Oxylepidin löst sich in kochendem Wasser etwas auf und scheidet sich beim Erkalten in mikroskopisch feinen, verfilzten Nädelchen aus; die wässrige Lösung fluorescirt ebenfalls bläulich. Es besitzt basische und saure Eigenschaften. Mit Mineralsäuren erhält man gut krystallisirende Salze, deren stark verdünnte wässrige Lösung prächtig blau fluoresciren. Das salzsaure Salz krystallisirt in feinen Nadeln, die in kaltem Wasser leicht löslich sind und sich durch concentrirte Salzsäure nicht wieder ausscheiden lassen. Aus den Salzlösungen wird durch

Alkali die Base als dichter weisser Niederschlag abgeschieden; aus sehr verdünnten Lösungen fällt sie nach einiger Zeit in feinen verfilzten Nädelchen aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

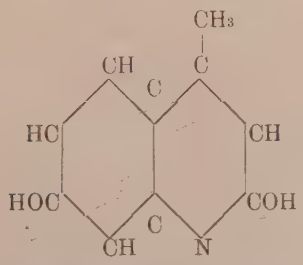
0,2176 g Substanz gaben 0,5478 g Kohlensäure und 0,1163 g Wasser.

0,1455 g Substanz gaben 21,6 ccm Stickstoff bei 12,5° und 709 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$		Gefunden
C	68,97 %	68,66 %
H	5,75	5,93
N	16,09	16,38

Die Amidogruppe lässt sich durch Einwirkung von salpetriger Säure und Verkochen der entstandenen Diazolösung leicht durch Hydroxyl ersetzen.

Dioxylepidin.



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 2 g Amido-α-Oxylepidin in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 50 ccm 30prozentiger Schwefelsäure in der Wärme gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das schwefelsaure Salz krystallinisch aus; es werden nun bei gewöhnlicher Temperatur 5 ccm Nitritlösung (1 : 5) zugegeben, wodurch die Krystalle allmählich in Lösung gehen. Starkes Abkühlen ist während des Diazotirens

nicht erforderlich, die Reaction scheint bei gewöhnlicher Temperatur am besten zu verlaufen. Die vollkommen klare, hellbraun gefärbte Diazolösung, wenn nötig filtrirt man vom Ungelösten ab, wird bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbad erwärmt und von ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten rötlich gefärbte Krystallnadeln des schwefelsauren Dioxylepidins aus.

Dieselben werden zur Reinigung unter Zusatz von Tierkohle aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Man erhält so fast farblose, feine Krystalle des Chlorhydrats, die beim Waschen mit Wasser dissociiren.

Die Krystalle werden in Wasser unter Zusatz von möglichst wenig Natron gelöst (ein Ueberschuss von Natronlauge ist zu vermeiden, da das Natronsalz darin schwer löslich ist und sich ausscheidet) und das Dioxylepidin durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt; es scheidet sich hierbei als gelbes Pulver aus.

Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird der Körper in schönen, fast farblosen Krystallen erhalten.

Ausbeute: 10 g Amido-α-Oxylepidin gaben 7 g Dioxylepidin.

Analyse:

0,1822 g Substanz gaben 0,4565 g Kohlensäure und 0,0856 g Wasser.

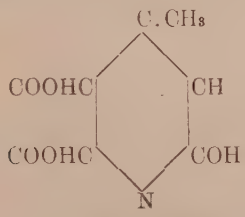
0,1874 g Substanz gaben 13,3 ccm Stickstoff bei 8° und 727 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$		Gefunden
C	68,57 %	68,33 %
H	5,14	5,22
N	8,00	8,19

Das Dioxylepidin, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, zersetzt sich über 270° unter Verkohlung. In heissem Wasser ist es schwer löslich, beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet es sich in mikroskopisch feinen Nädelchen aus. In absolutem Alkohol ist es ziemlich löslich, schwerer löslich in Methylalkohol und unlöslich in Aether. Die alkalische Lösung des Dioxylepidins zeigt in starker Verdünnung eine schöne blaue Fluorescenz.

Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung entsteht daraus — aber in schlechter Ausbeute — die

α-Oxylepidinsäure.



1 g Dioxylepidin wird in 100 ccm Wasser suspendirt und mit der gerade hinreichenden Menge Kalilauge in Lösung gebracht; hierauf lässt man bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 4 g Permanganat in 150 ccm Wasser unter gutem Umrühren langsam einfliessen.

Der Endpunkt der Oxydation ist hierbei nicht so scharf wie bei der später beschriebenen Oxydation des Oxy-α-Chlorlepidins, da die Hydroxylgruppe im Pyridinkern offenbar bedingt, dass letzterer vom Permanganat leichter angegriffen wird. Dies erklärt auch die schlechte Ausbeute an Oxysäure. Die Filtrate vom

Manganniederschlag werden eingedampft, mit Salpetersäure neutralisirt und mit essigsaurem Blei versetzt. Der ausgeschiedene Bleiniederschlag, welcher neben α-Oxylepidinsäure auch noch Oxalsäure enthält, wird gut gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Eine vorherige Ausfällung der Oxalsäure mittelst essigsaurem Kalk kann in diesem Falle nicht ausgeführt werden, da auch die Oxysäure ein unlösliches Calciumsalz liefert. Da die α-Oxylepidinsäure in Wasser schwerer löslich ist, als die Oxalsäure, kann sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig rein erhalten werden.

Analyse:

0,2183 g Substanz gaben 0,3876 g Kohlensäure und 0,0743 g Wasser.

Berechnet für $C_8 H_7 NO_5$		Gefunden
C	48,73 %	48,42 %
H	3,55	3,78

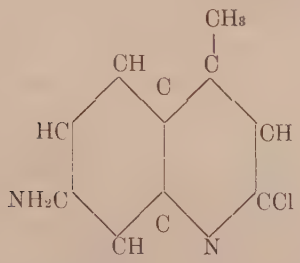
Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, ebenso in kaltem absoluten Alkohol. Beim Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silber gesteht dieselbe zu einer weissen, gallertartigen Masse, die beim Kochen krystallinisch wird. Gibt man Chlorbaryum zur wässrigen Lösung der Säure, so krystallisirt nach einiger Zeit — wie bei der Oxychinolinsäure von Koenigs[1]) — ein saures Baryumsalz aus. Eisenchlorid ruft in der wässrigen Lösung der Oxysäure Rotfärbung hervor, auch darin verhält sie sich geradeso wie die Oxychinolinsäure: mit Eisenvitriol entsteht keine Färbung.

---

[1]) Koenigs und Körner, Ber. 16, 2158.

Die Oxydicarbonsäure beginnt bei 210° zusammenzusintern und schmilzt gegen 252—253° unter Zersetzung und Schwärzung.

Bz-Amido-α-Chlorlepidin.



Durch Einwirkung von Phosphoroxylchlorid auf Amido-α-Oxylepidin erhält man in glatter Reaction das Amido-α-Chlorlepidin. Zur Darstellung desselben wurde die Amidooxyverbindung in das salzsaure Salz übergeführt, indem man 10 g Amidooxylepidin mit 200 ccm Wasser und 20 ccm reiner Salzsäure auf dem Wasserbad bis zur Trockne eindampft, um alle Salzsäure zu entfernen, wurde das salzsaure Salz im Trockenschrank auf 100—110° erhitzt.

Von dem gut getrockneten salzsauren Salze des Amido-α-Oxylepidins werden 7 g mit 56 ccm Phosphoroxychlorid so lange unter Rückfluss gekocht, bis keine Salzsäure mehr entweicht, was gewöhnlich nach 3—4 Stunden der Fall war. Die rotbraun gefärbte Reactionsflüssigkeit wird heiss in wenig erwärmte Salzsäure gegossen; dabei findet eine stürmische Salzsäureentwicklung statt und man erhält eine rotgefärbte klare Lösung, die beim Verdünnen eine fluoresceïnartige Fluorescenz zeigt. Aus dieser Lösung wird

die Chloramidobase mit Ammoniak fractionirt ausgefällt.

Auf diese Weise erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag, der gewaschen und im Vaccuum getrocknet 5,4 g wog.

Zur Reindarstellung löst man die trockne, fein zerriebene Substanz in viel kaltem Aether auf, dabei bleibt eine Verunreinigung ungelöst und kann durch Filtration entfernt werden. Von dem klaren, hellgelb gefärbten Filtrat wird der Aether vollständig verdampft und die zurückbleibende krystallinische Masse aus Benzol umkrystallisirt.

Das Amido-α-Chlorlepidin scheidet sich in lichtgelben, feinen Krystallen aus, die den Schmelzpunkt 142—143° zeigen; es ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmiteln, die verdünnten Lösungen fluoresciren prachtvoll. Beim Kochen mit viel Wasser löst sich der Körper spurenweise auf und scheidet sich beim Erkalten in haarfeinen Nädelchen aus.

Die Salze mit Mineralsäuren sind gelb, ihre stark verdünnten Lösungen fluoresciren grünlich; das salpetersaure Salz ist in Wasser schwer löslich.

Die nach Carius aufgeführte Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2845 g Substanz gaben 0,2096 g Chlorsilber.

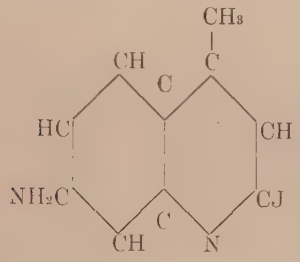
Berechnet für $C_{10} H_9 N_2 Cl$	Gefunden
Cl 18,44%	18,23%

Ersatz der Amidogruppe im Amido-α-Chlorlepidin durch Wasserstoff.

Die Amidobase wurde nach V. Meyer und Lecco in das salzsaure Hydrazin verwandelt; aus

diesem wurde durch Alkali die freie Hydrazinbase abgeschieden und deren wässrige Lösung mit Kupfersulfat [1]) gekocht. Das gebildete α-Chlorlepidin wurde mit Wasserdampf übergetrieben; es zeigte denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften wie das α-Chlorlepidin von Knorr. [2])

Amido-α-Jodlepidin.



2 g Amido-α-Chlorlepidin, 2 g Jodkali und 1 g amorpher Phosphor werden 14 Stunden mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (1,7 spec. Gewicht) am Rückflusskühler gekocht, nach beendigter Reaction mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene jodwasserstoffsaure Salz des Amid-α-Jodlepidins abfiltrirt.

Da dasselbe sehr schwer in Wasser löslich ist, löst man es am besten in Alkohol, filtrirt vom Phosphor ab, dampft das Filtrat ziemlich weit ein und setzt die Base durch Eingiessen der alkoholischen Lösung in verdünntes Ammoniak in Freiheit. Hierauf wird sie in Aether aufgenommen — derselbe zeigt bläuliche Fluorescenz — mit Soda geschüttelt, um noch etwa vorhandene Jodwasserstoffsäure zu ent-

[1]) Haller, Ber. 18, 92.
[2]) Knorr, Ann. 236, 99.

fernen, mit Wasser gewaschen und die ätherische Lösung vollständig eingedampft.

Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man das Amido-α-Jodlepidin in langen, weissen, glänzenden Nadeln, welche den Schmelzpunkt 175° haben.

In Benzol und Ligroïn ist das Amido-α-Jodlepidin schwer, in Aether, Alkohol und Methylalkohol leicht löslich.

Analyse:

0,2164 g Substanz gaben 0,1785 g Jodsilber.

Berechnet für $C_{10} H_9 N_2 J$	Gefunden
J 44,72 %	44,58 %

Das Amido-α-Jodlepidin liefert mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure schön krystallisirende Salze.

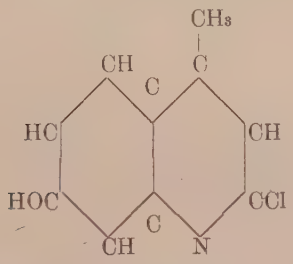
Versuche zur Gewinnung des Bz-Amidolepidins.

Diese Versuche wurden hauptsächlich zu dem Zwecke angestellt, um die Stellung der Amidogruppe im Benzolkern zu ermitteln, da ja, wie schon früher mitgeteilt wurde, bei der Condensation von Acetessigester und m-Phenylendiamin die Amidogruppe höchstwahrscheinlich in m- aber auch vielleicht in a-Stellung zum Stickstoff sich befinden könnte. Leider konnte das gewünschte Bz-Amidolepidin nicht erhalten werden.

Durch Erhitzen von Amido-α-Chlorlepidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im eingeschmolzenen Rohr auf 170° wird die Amidogruppe abgespalten und Lepidin gebildet, welches in Form

seines schwefelsauren Salzes charakterisirt wurde. Ebenso liess sich das Amido-α-Jodlepidin nicht durch Stehenlassen in der Kälte sowie durch Erhitzen mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure zum Amidolepidin reduciren.

Oxy-α-Chlorlepidin.



6 g Chloramidobase werden in der Wärme in 100 ccm Wasser und 12 g englische Schwefelsäure gelöst, die Lösung abgekühlt, wobei sich das schwefelsaure Salz als dicker Krystallbrei ausscheidet und dieses mit 12 ccm Nitrillösung (1 : 5) diazotirt; dann wurden noch 100 ccm 30-procentiger Schwefelsäure zugegeben und auf dem Wasserbade etwa eine Stunde erwärmt. Nach dieser Zeit war die Stickstoffentwicklung beendet. Von einer geringen flockigen Ausscheidung wurde abfiltrirt und das Filtrat bis zu einem Liter mit Wasser verdünnt; die hierbei sich ausscheidenden rotbraunen Flocken filtrirt man ab und versetzt das klare Filtrat so lange mit Natronlauge, bis das ausgeschiedene Chlorphenol gerade wieder in Lösung gegangen ist. Kohlensäure fällt aus dieser Lösung das Chlorphenol als dichten, schwach bräunlich gefärbten Niederschlag aus. Im Vacuum getrocknet wog derselbe 4,6 g. Das so gewonnene Pro-

duct besteht fast zur Hälfte aus dem schon beschriebenen Dioxylepidin, welches sich bei der Reaction durch teilweisen Austausch des Chlors durch Hydroxyl bildet. Durch längeres Extrahieren mit Aether, in welchem das Dioxylepidin unlöslich ist, kann man diesem Gemenge das Chlorphenol vollständig entziehen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine krystallinische, gelb gefärbte Masse zurück, die beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle in schönen, schwach gelblich gefärbten, haarfeinen Nädelchen erhalten werden kann. Die Ausbeute beträgt 2,6 g ohne Mutterlaugen. Schmelzpunkt 214—215° mit darauf folgender Zersetzung.

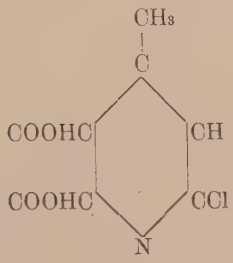
In organischen Lösungsmitteln ist das Chlorphenol ziemlich leicht löslich; in heissem Wasser löst es sich schwer, aus dieser Lösung krystallisirt es beim Erkalten in haarfeinen Nädelchen aus. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht auf und wird aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Mit Mineralsäuren bildet es gut krystallisirende Salze.

Analyse:

0,1671 g Substanz gaben 0,1246 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{10}H_8NOCl$	Gefunden
Cl 18,34%	18,44%.

Oxydation des Oxy α-Chlorlepidins. α-Chlorlepidinsäure.



In 200 ccm Wasser löst man 2 g Oxy-α-Chlorlepidin und 2 g Aetzkali und fügt zu dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach eine Permanganatlösung, die 4 g Permanganat in 150 ccm Wasser enthält. Nach Zusatz von 260 ccm dieser Lösung blieb die rote Farbe des Permanganats stundenlang stehen, sie wurde durch Zusatz von ein paar Tropfen Alkohol und Erwärmen zerstört; vom Manganniederschlag wurde abfiltrirt und letzterer wiederholt unter Zugabe von wenig kohlensaurem Kalium ausgekocht. Die vereinigten wasserhellen Filtrate wurden eingedampft und mit Salpetersäure genau neutralisirt. Hierauf wurde mit essigsaurem Kalk die gebildete Oxalsäure ausgefällt und das Filtrat vom oxalsaurem Kalk mit essigsaurem Blei versetzt. Der entstandene weisse Niederschlag von α-chlorlepidinsaurem Blei wird gut gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Abkühlen der eingeengten Filtrate vom Schwefelblei krystallisirt die α-Chlorlepidinsäure in prachtvoll ausgebildeten, klaren prismatischen Krystallen aus. In Alkohol und Aether ist die Säure ebenso wie in Wasser ziemlich leicht

löslich; in der wässrigen Lösung erzeugt Silbernitrat eine voluminöse Fällung, die beim Erwärmen dichteres Gefüge annimmt. Mit Eisenchlorid gibt die wässrige Lösung keine Färbung, aber nach einiger Zeit bildet sich ein hellgelber Niederschlag; mit Eisenvitriol entsteht eine Gelbfärbung, die aber viel weniger intensiv als bei der Lepidinsäure ist.

Die lufttrockene Substanz fängt bei 85° an zu sintern und schmilzt etwas über 100° teilweise im Krystallwasser zusammen, bei weiterm Erhitzen wird die Substanz (durch Verdampfen des Wassers) wieder fest und schmilzt dann bei 183—184° unter lebhafter Zersetzung (Gasentwicklung). Eine Probe, welche bei 110° getrocknet war, schmolz bei 181—182° unter Zersetzung. Die α-Chlorlepidinsäure krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser, die bei einstündigem Trocknen bei 110° vollständig entweichen.

Analyse:

0,2014 g Substanz verloren nach einstündigem Trocknen bei 110° 0,0293 g an Gewicht.

Berechnet für $C_8H_6NO_4Cl + 2H_2O$	Gefunden
H^2O 14,31%	14,54%.

0,1654 g Substanz gaben 0,2706 g Kohlensäure und 0,0441 g Wasser.

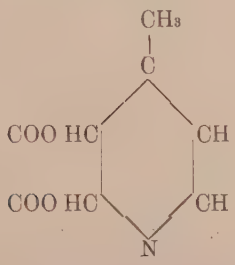
0,2155 g Substanz gaben 12,4 ccm Stickstoff bei 11° und 713 mm Druck.

0,2219 g Substanz gaben 0,1494 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_8H_6NO_4Cl$	Gefunden
C 44,55%	44,61%
H 2,78	2,96
N 6,50	6,43
Cl 16,47	16,64.

Ersatz des Chlors durch Wasserstoff in der α-Chlorlepidinsäure.

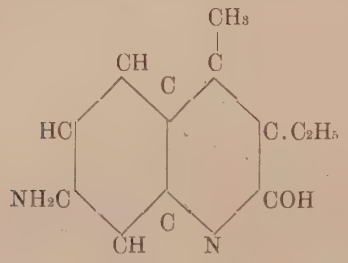
Lepidinsäure.



0,2 g α-Chlorlepidinsäure, 0,2 g Jodkali und 0,1 g amorpher Phosphor wurden mit 2 ccm constant siedender Jodwasserstoffsäure 4—5 Stunden unter Rückfluss auf dem Sandbade gekocht, dann wird mit Wasser verdünnt und vom Phosphor abfiltrirt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Verjagung der Jodwasserstoffsäure möglichst weit eingedampft und der Rückstand mit wenig heissem Wasser aufgenommen. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden abgesaugt, gewaschen und durch Aufpressen auf Thon von den anhaftenden Mutterlaugen befreit; hierauf werden sie unter Zusatz von etwas Tierkohle nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Die nun auskrystallisirende Säure hatte dieselbe Krystallform wie die Lepidinsäure; sie war vollkommen halogenfrei und schmolz mit einer Probe ans Lepidin bereiteter Lepidinsäure an demselben Thermometer gleichzeitig.

Derivate des β-Aethyllepidins (β-Aethyl-γ-Methylchinolins).

Bz-Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin.



10 g m-Phenylendiamin und 16 g Aethylacetessigester werden 5—6 Stunden im eingeschmolzenen Rohr auf 165—170° erhitzt. Die gelb gefärbte, krystallinische Reactionsmasse wird mit Methylalkohol aus dem Rohr herausgespült und durch Waschen mit Methylalkohol von der anhängenden Mutterlauge befreit. Das schon ziemlich reine Rohproduct beträgt 9 g, also circa 50 pCt. der Theorie. Für die weiteren Versuche wurde das Rohprodukt mit wenig Sprit ausgekocht, worin es ziemlich schwer löslich ist; die Verunreinigungen werden vom Alkohol aufgenommen.

Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin in feinen, glänzenden, farblosen Nadeln aus, die, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, bei 277° anfangen, sich zu zersetzen und bei 284° schmelzen.

Es ist in Benzol und Aether sehr schwer löslich, etwas leichter in Aethyl- und Methylalkohol, deren Lösungen prachtvoll blaue Fluorescenz zeigen.

Das Amidophenol besitzt die Eigenschaften einer Base und einer Säure, löst sich leicht in verdünnter

Schwefelsäure und wird durch kohlensaures Natron wieder ausgefällt. Das salzsaure Salz krystallisirt in radial gruppirten, feinen Nadeln; auf Zusatz von Salpetersäure zu in Wasser suspendirtem Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin färbt sich die Flüssigkeit rot und nach einiger Zeit scheidet sich das salpetersaure Salz in derben Prismen aus. Die salzsaure Lösung des Amidophenols gibt mit Chlorcadmium ein in langen, büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Das Quecksilberchlorid- und Chlorzinkdoppelsalz krystallisiren in braun gefärbten Prismen. Mit Eisenchlorid gibt das Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin eine braune Färbung.

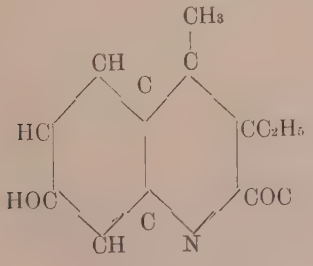
Die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1620 g Substanz gaben 0,4222 g Kohlensäure und 0,1031 g Wasser.

0,1759 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 15° und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	71,29%	71,08%
H	6,93	7,07
N	13,86	13,88.

Bz-Oxy-α Oxy-β-Aethyllepidin.
(Bz-Oxy-γ-Methyl-β-Aethylcarbostyril.)



4 g Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin werden in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, hierzu 250 g klein geschlagenen Eises zugesetzt und mit 10 ccm einer Nitritlösung (1 : 5) diazotirt. Die Lösung, welche rötlich gefärbt ist, wird zur Gewinnung des Phenols auf dem Wasserbade erhitzt, bis aller Stickstoff entwichen ist; es scheiden sich wenig dunkel gefärbte Producte aus, von denen filtrirt wurde. Während der Filtration scheidet sich direkt aus der heissen schwefelsauren Lösung das Phenol in hellgelben Nädelchen aus. Dieselben werden mit wenig Wasser erhitzt und durch Zusatz von überschüssiger concentrirter Salzsäure in das in langen Nadeln krystallisirende Chlorhydrat übergeführt. Das freie Phenol erhält man hieraus durch gutes Auswaschen mit Wasser, weil dasselbe stark saure Eigenschaften zeigt und seine Salze leicht dissociiren. Das auf diese Weise schon gut gereinigte Phenol wird aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisiert.

Analyse:

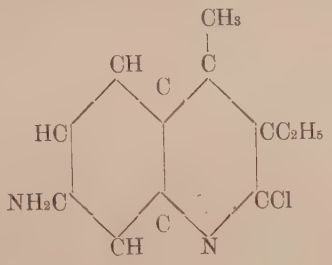
0,2014 g Substanz gaben 0,5229 g Kohlensäure und 0,1187 g Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_2$		Gefunden
C	70,93 %	70,81 %
H	6,40	6,55

In Aether ist das Bz-Oxy-α-Oxy-β-Aethyllepidin nicht löslich, ebensowenig in Benzol und Ligroin; Sprit und Methylalkohol nehmen es sehr leicht auf, schwieriger Chloroform, woraus es in weissen Nadeln krystallisirt.

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; es beginnt bei 263° sich zu zersetzen und schmilzt bei 273°.

Bz-Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin;



Um das Hydroxyl im Amido-α-Oxy-β-Aethyllepidin durch Chlor zu ersetzen, werden 10 g des Amidophenols durch Eindampfen ihrer Lösung in 200 ccm Wasser und 20 ccm concentrirter Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt. 10 g des gut getrockneten salzsauren Salzes werden nun mit 80 ccm Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler im Oelbad auf 135—140° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, was gewöhnlich nach $2^1/_2$—3 Stunden der Fall war.

Es ist nicht ratsam, länger zu erhitzen, da die Reactionsflüssigkeit dunkler und das entstandene Produkt unreiner wird. Die heisse, rotbraun gefärbte Flüssigkeit wird in wenig heisse concentrirte Salzsäure eingegossen. Nach lebhafter Salzsäureentwicklung verdünnt man mit Wasser und fällt nach Zusatz von Eisstückchen die Amidochlorbase mit Ammoniak aus. Das im Exsiccator getrocknete hellgelbe Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin wird in der Kälte mit Aether ausgeschüttelt — es ist dies die beste Art, die Base von den Verunreinigungen zu befreien — vom Ungelösten abfiltrirt und der Aether verdampft. Das zurückbleibende, fast weisse Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin

wird aus heissem, hochsiedendem Ligroin, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt; es scheidet sich in langen, weissen, sehr feinen Nadeln aus, die bei 138° scharf schmelzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 85 pCt. der Theorie. In Methyl- und Aethylalkohol ist die Base schon in der Kälte mit schön blauer Fluorescenz sehr leicht löslich, ebenso in Benzol; in niedrig siedendem Ligroin hingegen löst es sich ziemlich schwer.

Die Salze mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure sind mit prächtig grüner Fluorescenz leicht löslich; das pikrinsaure Salz scheidet sich in schönen Tafeln aus.

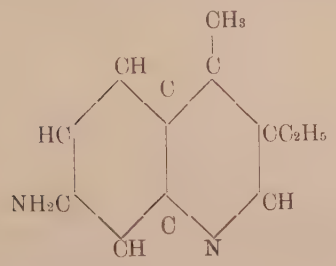
Von den Doppelsalzen des Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin sind zu erwähnen: das Quecksilberchloriddoppelsalz, welches sich aus der anfangs trüben Flüssigkeit in Prismen ausscheidet und das Zinkchloriddoppelsalz, das zuerst ölige Tropfen bildet, welche bei längerem Stehen zu gelben Flocken erstarren. Fügt man zu der salzsauren Lösung der Amidochlorbase Goldchloridlösung, so wird diese Lösung beim Erwärmen dunkel und es fällt metallisches Gold aus. Mit Eisenchlorid gibt das Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin keine Färbung: Kaliumdichromat gibt in schwefelsaurer Lösung unter Dunkelfärbung ein schwer lösliches Chromat.

Die nach Carius ausgeführte Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2274 g Substanz gaben 0,1467 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{12} H_{13} N_2 Cl$	Gefunden
Cl 16,10 %	15,96 %

Bz. Amido-β-Aethyllepidin.



Nachdem Koenigs mit Erfolg bei dem Chinin- und Cinchoninchlorid die Entchlorung derselben mittels Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure durch längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt hatte, versuchte ich, das Chlor des Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidins auch auf diese Weise durch Wasserstoff zu ersetzen; aber ohne Erfolg.

Viel besser gelingt die Entchlorung letzteren Körpers mit Jodwasserstoffsäure, Jodkali und Phosphor. Zu dem Zwecke werden 3 g Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin mit 3 g Jodkali, 1,5 g amorphen Phosphor und 30 ccm Jodwasserstoffsäure (1,7 spec. Gewicht) 18 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Sandbade erhitzt. Die gelb gefärbte Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, gekocht und vom Phosphor abfiltrirt.

Nach kurzer Zeit scheidet sich das jodwasserstoffsaure Salz in feinen, hellgelben Nadeln aus, die filtrirt, gut abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen werden. Nach zweimaliger Krystallisation aus Wasser ergab die Analyse, dass nur ein Molekül Jodwasserstoffsäure an die Base gebunden ist.

Analyse:

0,2335 g Substanz gaben 0,1733 g Jodsilber.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2$. H J		Gefunden
J	40,44%	40,11%

Das jodwasserstoffsaure Salz zersetzt sich bei 260°, es schmilzt bei 276°.

Um die freie Base zu gewinnen, wird die vom Phosphor abfiltrirte wässrige Lösung mit Natronlauge versetzt, die freie Base mit Aether aufgenommen, dieser mit wenig Wasser gewaschen und abgedampft. Zur Reinigung wird das entchlorte Produkt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Amido-β-Aethyllepidin ist in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Aether, Chloroform leicht, in Wasser etwas schwerer, in Ligroin schwer löslich. Aus der ätherischen Lösung der Base scheiden sich nach Zusatz von wenig Ligroin schöne, farblose, prismatische Krystalle ab. Zur Analyse wurde das Amido-β-Aethyllepidin zweimal aus Wasser umkrystallisirt, die wässrige Lösung zeigt grüne Fluorescenz. Der Schmelzpunkt ist 84°.

Analyse:

0,2088 g Substanz gaben 0,5916 g Kohlensäure und 0,1439 g Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2$		Gefunden
C	77,42%	77,27%
H	7,53	7,66

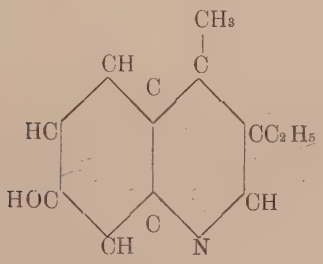
Eisenchlorid wirkt auf die wässrige Lösung der Base nicht ein, Kaliumdichromat erzeugt in verdünnter schwefelsaurer Lösung analog der Einwirkung auf Amidolepidin eine dunkelrote Färbung.

Auf Zusatz von wässriger Pikrinsäure scheidet sich das pikrinsaure Salz in gelben Flocken aus; mit

alkoholischer Pikrinsäure erhält man schwer lösliche, feine, gelbe Nädelchen.

Das Amido-β-Aethyllepidin geht durch Diazotiren und Verkochen der Diazolösung in das betreffende Phenol über.

Bz. Oxy-β-Aethyllepidin.



Zur Darstellung dieses Körpers werden 2 g Amido-β-Aethyllepidin in der Kälte in 200 ccm Wasser und 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann nach und nach 5 ccm Nitritlösung (1 : 5) zugegeben; die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich dunkelrot. Die Diazolösung wird auf dem Wasserbade so lange erwärmt; bis die Stickstoffentwicklung beendet ist, wobei die Lösung immer dunkler wird. Auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht in Lösung geht.

Von diesen Flocken wird abfiltrirt und aus der alkalischen Lösung das Phenol mittels Kohlensäure gefällt. Der hellgelbe Niederschlag wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung kocht man das Rohprodukt mit Benzol, filtrirt von Verunreinigungen ab und dampft das Filtrat sehr weit

ein; das Phenol scheidet sich aus der Lösung in farblosen Krystallen aus.

Die Ausbeute ist sehr gering. Die aus Aether umkrystallisirte Substanz schmolz bei 189°.

Analyse:

0,0932 g Substanz gaben 0,2619 g Kohlensäure und 0,0604 g Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO$		Gefunden
C	77,00%	76,64%
H	6,95	7,20

Bz. Amido-β-Aethyllepidinsulfosäure.
$C_9H_3N.NH_2.C_2H_5.CH_3.SO_3H$.

1 g Amido-β-Aethyllepidin wird mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure (14 pCt. Anhydrid) so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis die hellgelb gefärbten Flocken, die durch Eingiessen einer Probe der braungefärbten Flüssigkeit in Wasser entstehen, sich in Natronlauge vollständig lösen. Die Reaktion ist in ungefähr sechs Stunden beendet. Die ganze Lösung wird auf wenig Eis gegossen, die Sulfosäure abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Zur Analyse wurde die Sulfosäure aus Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt; man erhält so schöne, gelbe Nadeln, die über 300° schmelzen. Eine abgewogene Menge verlor beim Erhitzen im Toluolbad nicht an Gewicht; es zeigte die Analyse, dass die Sulfosäure kein Krystallwasser enthält.

Analyse:

0,1490 g Substanz gaben 0,1326 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2SO_3$		Gefunden
S	12,03%	12,22%

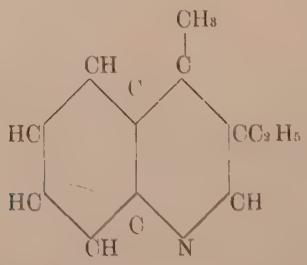
Die Amido-β-Aethyllepidinsulfosäure zeigt in verdünnter wässriger Lösung hellblaue Fluorescenz. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün, ebenso die Lösung in Eisessig. Mit Chlorbaryum und Calciumacetat gibt die Sulfosäure keine Salze.

Oxydationsversuch der Amido-β-Aethyllepidinsulfosäure.

$^1/_2$ g Amido-β-Aethyllepidinsulfosäure wird in einer Lösung von $^1/_2$ g Kali in 50 ccm Wasser gelöst, und bei gewöhnlicher Temperatur zu dieser Flüssigkeit allmählich 60 ccm einer 3procentigen Permanganatlösung zugegeben. Das Ende der Reaktion ist nicht besonders scharf. Nach der Oxydation kocht man die Flüssigkeit nach Zugabe von wenig absolutem Alkohol zur Entfernung des überschüssigen Permanganats, bis sich der Braunstein gut abgesetzt hat, filtrirt von demselben ab, kocht ihn mehrmals unter jedesmaligem Zusatz von wenig Pottasche gut aus, vereinigt die Filtrate und dampft sie ziemlich weit ein. Nachdem man die Lösung schwach essigsauer gemacht hat, fällt auf Zusatz von essigsaurem Calcium ein weisser Niederschlag aus, welcher, ausser oxalsaurem Calcium, auch das Calciumsalz des Oxydationsproduktes enthält. Durch essigsaures Blei entsteht keine Fällung der Säure, hingegen ist das Baryumsalz, welches man durch Zusatz von essigsaurem Baryum zur schwach essigsauren Lösung der Säure erhält, ein weisser Niederschlag, welcher selbst in concentrirter Salzsäure sich nicht löst. Die entstandene Säure ist demnach eine sehr starke Säure, woraus man annehmen kann, dass bei der Oxydation nicht eine Dicarbonsäure, sondern viel-

leicht eine Tetracarbonsäure entstanden ist, indem sowohl die Methyl- wie die Aethylgruppe im Pyridinkern zu Carboxylen oxydirt worden sind. Die eventuelle Bildung einer Amido-β-Aethyl-γ-Methyl-α-Sulfochinolinsäure ist höchst unwahrscheinlich, da nur bei hohen Temperaturen die Sulfogruppe in den Kern geht. Mit Kupferacetat erhält man ein graugrün gefärbtes Kupfersalz, das mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine gelblich gefärbte Flüssigkeit lieferte, aus welcher nach starkem Einengen sich ein Körper in weissen Nadeln ausscheidet, dessen wässrige Lösung mit Eisenvitriol eine intensiv gelbe Färbung gab.

β-Aethyllepidin.



Diesen Körper gewinnt man am besten auf folgende Weise: Man stellt zunächst nach dem von V. Meyer und Lecco[1]) angegebenen Verfahren das Hydrazin dar, indem man 2 g Amido-β-Aethyllepidin in 20 g concentrirter Salzsäure löst, die Lösung gut abkühlt und allmählich eine Lösung von 0,8 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser zugibt; die Diazolösung, welche durch Ausscheidung von etwas Chlornatrium trüb ist, färbt sich hellrot. Zu dieser stark sauren Lösung fügt man eine Lösung von 4,5 g Zinnchlorür in 4,5 g

[1]) V. Meyer u. Lecco, Ber. 16, 2976.

concentrirter Salzsäure, es bildet sich ein gelblicher Brei des salzsauren Hydrazins, welcher durch ein Colirtuch filtrirt wird. Das freie Hydrazin wird aus dem salzsauren Salz durch Zusatz von Alkali erhalten; es wird in Aether aufgenommen, derselbe mehrmals gewaschen und abgedampft. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich das Hydrazin als braunes Oel ab. Zur Ueberführung des Hydrazins in das Homologe des Chinolins wird dasselbe mit wenig Wasser versetzt, auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt und nach und nach eine zehnprocentige Kupfervitriollösung zugegeben, bis die Flüssigkeit eine blaugrüne Färbung angenommen hat. Die schmutzig gefärbte Lösung wird mit Wasserdampf destillirt. Die alkalisch gemachte Destillationsflüssigkeit wird mit Aether aufgenommen — derselbe zeigt schwach blaue Fluorescenz, welche auf Zusatz von Säuren wieder verschwindet —, dieser gut gewaschen und das β-Aethyllepidin durch verdünnte Salzsäure aus der ätherischen Lösung ausgezogen. Der auf diese Weise erhaltene Körper gibt ein in gelben, glänzenden Blättchen schön krystallisirendes Platinsalz.

Dieses Salz enthält kein Krystallwasser. Es sintert bei 196° zusammen und schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Analyse:

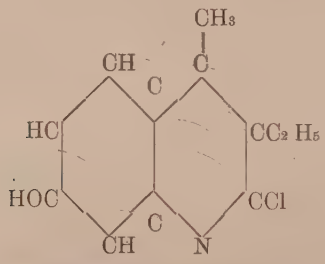
0,1596 g Substanz gaben 0,0412 g Platin.

Berechnet für $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2 . PtCl_4$		Gefunden
Pt	25,83%	25,81%.

Das Pikrat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 202° ab.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz erhält man aus der salzsauren Lösung des β-Aethyllepidins in dicken, gelb gefärbten Prismen, das Chlorzinkdoppelsalz in gelblichen Flocken.

Bz. Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepidin.



10 g Amido-α-Chlor-β-Aethyllepidin werden in 240 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung durch Zusatz von 400 g klein gestossenen Eises verdünnt und allmählich 19 ccm Nitritlösung (1 : 5) zugegeben, wobei die anfangs gelbe Lösung sich rot färbt. Die Diazolösung, welche vollständig klar geblieben ist, wird auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erwärmt; von wenig abgeschiedenen Flocken wird abfiltrirt und die Lösung erkalten gelassen. Zu der Lösung des Phenols gibt man so viel Natronlauge, bis sich das freigemachte Phenol gelöst hat, kühlt die durch Zugabe der Natronlauge warm gewordene Flüssigkeit gut ab und setzt das Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepidin durch Einleiten von Kohlensäure in Freiheit; es fällt als gelbes Pulver aus. Zur Reinigung führt man das Chlorphenol in das salzsaure Salz über, welches aus der concentrirten salzsauren Lösung in langen, gelbroten Nadeln krystallisirt, filtrirt die Krystalle ab und

wäscht sie gut mit Wasser aus. Das Oxy-α-Clor-β-Aethyllepidin hat stark saure Eigenschaften; das salzsaure Salz dissociirt auf Zusatz von Wasser, die anfangs glänzenden Nadeln erscheinen vollständig matt. Zur Analyse wurde der Körper aus Methylalkohol umkrystallisirt.

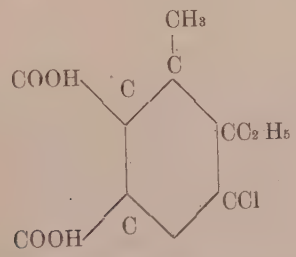
Analyse:

0,2286 g Substanz gaben 0,5442 g Kohlensäure und 0,1142 g Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_{12}NOCl$		Gefunden
C	65,01%	64,92%
H	5,41	5,55.

Das Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepidin ist in Aether sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und Methylalkohol. Im Capillarrohr erhitzt, zeigt es den Schmelzpunkt scharf bei 227°.

Oxydationsversuch des Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepidins zur Gewinnung der α-Chlor-β-Aethyllepidinsäure.

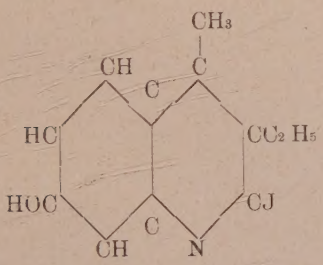


1 g Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepididin wird in einer Lösung von 1 g Kali in 100 ccm Wasser gelöst und unter Kühlen allmählich 280 ccm einer 1procentigen Permanganatlösung zugegeben. Nachdem das Filtrat vom Braunstein schwach salpetersauer gemacht wor-

den, die Oxalsäure mit essigsaurem Calcium entfernt worden ist, fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei ein dichter, weisser Niederschlag aus, welcher sehr gut mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Beim Eindampfen der vom Schwefelblei filtrirten Lösung tritt jedesmal eine Trübung auf, beim Erkalten scheidet sich ein Harz aus, welches von Aether zum Teil, von Alkohol ganz gelöst wird. Die harzigen Bestandteile reagiren in wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin unter Bildung eines gelb gefärbten, krystallinischen Körpers; in verdünnter kalter Sodalösung ist das Harz grösstenteils unlöslich. Ausser dem Harze scheidet sich in sehr minimaler Menge auch ein krystallinischer Körper aus, welcher aber schwer vom Harze zu trennen ist. Die wässrige Lösung des Oxydationsproductes gibt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung, mit Eisenchlorid eine gelbliche Trübung; in Wasser ist dasselbe leicht, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich. Man kann annehmen, dass die Oxydation nicht glatt verlaufen, vielleicht die Aethylgruppe zum Teil mit angegriffen worden ist und sich ein Lacton gebildet hat. Um dies zu untersuchen, wurde sowohl das Harz wie auch das Bleisalz im eingeschmolzenen Rohr mit rauchender Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt der Röhre wurde zur Entfernung des Jodwasserstoffs möglichst stark auf dem Wasserbad eingedampft, der letzte Rest Jodwasserstoffsäure mit frisch gefälltem Chlorsilber entfernt, die gebildete phosphorige Säure mit Sublimat oxydirt, das überschüssige Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Phosphorsäure als

phosphorsaures Baryum, der Baryt als schwefelsaures Baryum gefällt und nun das Filtrat weit eingeengt; auf Zusatz von Platinchlorid schieden sich ganz geringe Mengen eines gelben Niederschlags aus. Da auf diese Weise die α-Chlor-β-Aethyllepidinsäure nicht erhalten werden konnte, suchte ich das Chlor des Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepidins gegen Wasserstoff auszutauschen und das entstandene Produkt zu oxydiren. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,7), Jodkali und Phosphor auf 130° wurde es gar nicht verändert. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure im eingeschmolzenen Rohr erhitzt, bildete sich das halogenfreie Produkt, welches bereits früher aus Amido-β-Aethyllepidin erhalten wurde und bei der Oxydation ebenfalls nur Harz lieferte.

Oxy-α-Jod-β-Aethyllepidin.



Zur Darstellung dieses Körpers werden 1 g Oxy-α-Chlor-β-Aethyllepidin mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (1,7 spec. Gew.) 1 g Jodkali und $^1/_2$ g amorphem Phosphor im eingeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 140—150° erhitzt, zur Entfernung des Jodwasserstoffs das gebildete Produkt möglichst weit auf dem Wasserbad eingedampft, mit Wasser aufgenommen,

vom Phosphor filtrirt und in das alkalisch gemachte Filtrat Kohlensäure eingeleitet. Es scheidet sich das Jodphenol als weisser Körper aus, der aus Methylalkohol umkrystallisirt bei 225° schmolz. Das jodwasserstoffsaure Salz ist in Wasser leicht löslich.

Analyse:

0,1892 g Substanz gaben 0,1418 g Jodsilber.

Berechnet für $C_{12}H_{12}NOJ$		Gefunden
J	40,57%	40,49%.